

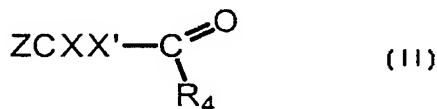


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C25B 3/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/60139 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00829 (22) Date de dépôt international: 31 mars 2000 (31.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04101 1er avril 1999 (01.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Coubevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ROQUES, Nicolas [FR/FR]; 37, rue Saint Nestor, F-69008 Lyon (FR). CLAVEL, Philippe [FR/GB]; 10 Concorde Drive, West- bury-on-Trym, Bristol BS10 6PZ (GB). BIRAN, Claude [FR/FR]; 27, rue Pierre Curie, F-33400 Talence (FR). DUNOGUES, Jacques [FR/FR]; 22, avenue du Président Poincaré, F-33400 Talence (FR). (74) Mandataire: JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SILYLATED, CARBONYLATED AND HALOGENATED DERIVATIVES BY ELECTROLYSIS

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES SILYLES CARBONYLES ET HALOGENES PAR ELECTROLYSE



(57) Abstract

The invention relates to an electrolytic method which is used to silylate a carbonylated, polyhalogenated or fluorized substrate, characterized in that said substrate undergoes electrolysis with a soluble or consumable metal anode(s) made of anodic metal in an aprotic medium containing at least: a) a support electrolyte, b) a silylating agent, and also characterized in that the halogenated substrate has general formula (II) wherein -X and X' individually represent a hydrogen atom, Z is a halogen atom, an R_f radical of formula (III): -C_nF_{2n+1}, and R₄ represents preferably a radical A(R₅)_p whereby A represents an oxygen, nitrogen or sulphur atom. The invention also relates to the use of said derivatives in organic synthesis.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un procédé électrolytique utile pour silyler un substrat carbonylé polyhalogéné ou fluoré caractérisé en ce que l'on soumet ledit substrat à une électrolyse à anode(s) métallique(s) consommable(s) ou soluble(s) constituée(s) d'un métal anodique dans un milieu aprotique contenant au moins: a) un électrolyte support, b) un agent silylant, et en ce que ledit substrat halogéné répond à la formule générale (II) dans laquelle: -X et X' représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, Z un atome d'halogène, un radical R_f de formule (III): -C_nF_{2n+1} et R₄ représente de préférence un radical A(R₅)_p avec A représentant un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre. L'invention vise également l'utilisation de ces dérivés en synthèse organique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES SILYLES CARBONYLES ET
HALOGENES PAR ELECTROLYSE.

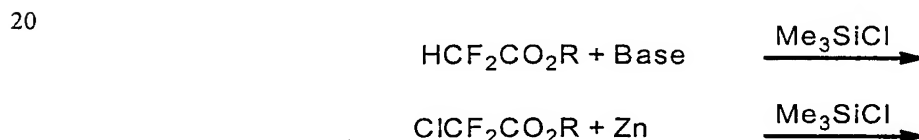
La présente invention a pour objet un nouveau procédé de
5 synthèse de dérivés silylés carbonylés et fluorés par électrolyse.

L'intérêt croissant des composés fluorés, en raison de leurs propriétés biologiques et physiques particulières induites par leurs atomes de fluor, a conduit les chercheurs à développer de nouvelles voies d'accès simplifiées à ce type de composé.

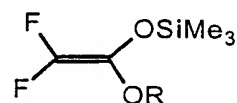
10 Une approche privilégiée consiste à préparer des intermédiaires contenant des atomes de fluor et d'utiliser ensuite ceux-ci pour la synthèse de molécules fluorées susceptibles de présenter un intérêt biologique.

A titre représentatif de ce type d'intermédiaires on peut plus particulièrement citer les dérivés $(R)_3SiCF_2CO_2R'$ dans lesquels R et R'
15 représentent respectivement des radicaux alkyles. Ces composés s'avèrent tout particulièrement utiles pour générer des anions $R'O_2CCF_2^-$ qui peuvent réagir ensuite avec une grande variété de substrats.

Les voies de synthèse classiques pour conduire à ce type d'intermédiaires sont les suivantes :



Toutefois, ces deux voies ont pour inconvénient majeur de
25 conduire également à la formation du dérivé énoisilyléther suivant :



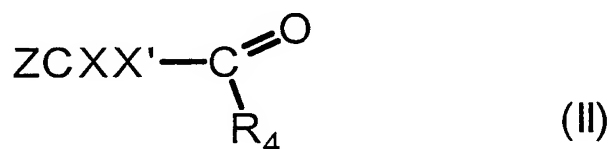
30 La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir le produit de C-alkylation $(R)_3SiCF_2CO_2R'$.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible de préparer par électrosynthèse ce produit de C-alkylation avec un taux de transformation quasi quantitatif. Parmi les procédés d'électrosynthèse disponibles, apparaît tout particulièrement intéressant sur le plan industriel celui à anode soluble. Il requiert une faible quantité d'électrolyte support introduit initialement et ne nécessite pas la présence d'un séparateur.

Plus précisément, la présente invention a pour premier objet un procédé électrolytique utile pour silyler un substrat carbonyle polyhalogéné ou fluoré caractérisé en ce que l'on soumet ledit substrat à une électrolyse à anode(s) métallique(s) consommable(s) ou soluble(s) constituée(s) d'un métal anodique dans un milieu aprotique contenant au moins :

- a) un électrolyte support,
- b) un agent silylant,

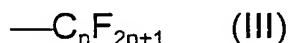
et en ce que ledit substrat halogéné répond à la formule générale (II)



dans laquelle :

- X et X' représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome, iode et fluor,
- Z représente

- un atome d'halogène choisi parmi le chlore, brome, iode et fluor
- un radical R_f de formule (III)



avec n représentant un entier compris entre 1 et 7 ledit radical pouvant le cas échéant être substitué par un radical alkyle en C₁ à C₄,

ou

- un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié

avec avantageusement au moins l'un des X, X' et Z représentant un atome de chlore, et de préférence un seul, et

— R_4 représente un radical choisi parmi :

- Un atome d'hydrogène,
- 5 • un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 et de préférence en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
- un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
- un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le
- 10 phényle, ou
- un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle
- $A(R_5)_p$ avec pour p égal à 1, A représentant un atome d'oxygène ou de soufre et pour p égal à 2, A représentant un atome d'azote et R_5 , identiques ou différents dans le cas
- 15 où p est égal à 2, figurant
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 et de préférence en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle,
 - 20 sec-butyle, ter-butyle
 - un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
 - un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le phényle, ou
 - 25 - un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle
 - $Si(R'_1)(R'_2)(R'_3)$ avec R'_1 , R'_2 et R'_3 représentant indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de
 - 30 préférence en C_1 à C_6 , le cas échéant substitué,
- R_6COOR_7
- R_6CHO ,

- $R_6-N(R_7)_2$

avec R_6 représentant un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et les radicaux R_7 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

Un premier aspect de l'invention concerne plus particulièrement un procédé tel que défini ci-dessus dans lequel le substrat halogéné répond à la formule générale II dans laquelle X, X' et Z sont tels que définis précédemment et R_4 représente un radical choisi parmi :

- Un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 et de préférence en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
- un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
- un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le phényle, ou
- un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle
- $A(R_5)_p$ avec pour p égal à 1, A représentant un atome d'oxygène ou de soufre et pour p égal à 2, A représentant un atome d'azote et R_5 , identiques ou différents dans le cas où p est égal à 2, figurant
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 et de préférence en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
 - un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
 - un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le phényle, ou
 - un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle

- R_6COOR_7
- R_6CHO ,
- $R_6-N(R_7)_2$

avec R_6 représentant un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent
 5 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et les
 radicaux R_7 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un
 radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

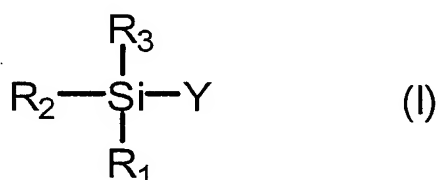
Un second aspect de l'invention concerne le procédé revendiqué
 dans lequel le substrat halogéné répond à la formule générale II dans laquelle
 10 X , X' et Z sont tels que définis précédemment et R_4 représente un radical $A(R_5)$
 et de préférence OR_5 avec R_5 représentant

- $Si(R'_1)(R'_2)(R'_3)$ avec R'_1 , R'_2 et R'_3 représentant
 indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de
 préférence en C_1 à C_6 , le cas échéant substitué.

15 Au sens de la présente invention, on entend couvrir par agent
 silylant tout dérivé silylé susceptible de silyler les anions et les composés à
 hydrogène mobile.

Selon une variante préférée de l'invention, l'agent silylant est un
 composé silylé de formule générale I

20



25

dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un
 groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , le cas
 30 échéant substitué, ou un atome d'halogène et
- Y un atome d'halogène et de préférence un atome de chlore.

En ce qui concerne les substituants évoqués ci-dessus comme pouvant être présents au niveau des composés de formules générales I et II, ils sont bien entendu sélectionnés de manière à demeurer inertes lors de la réaction d'électrolyse.

5 Avantageusement, R_3 , R_2 et R_1 représentent le plus souvent au moins une, de préférence deux chaînes hydrocarbonées. Lorsque l'on utilise des halogénosilanes facilement réductibles (potentiel de réduction inférieur à 2,5V en valeur absolue) tels que ceux ayant moins de trois chaînes hydrocarbonées ou possédant des groupes aromatiques, il convient de prévoir
10 un catalyseur, par exemple un complexe du nickel élémentaire.

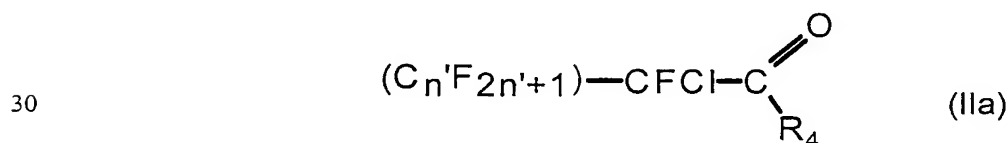
A titre représentatif des dérivés silylés de formule I pouvant être mis en œuvre selon l'invention on peut notamment citer les triméthylchlorosilane, triéthylchlorosilane et tri-n butylchlorosilane.

Plus préférentiellement, il s'agit du triméthylchlorosilane.

15 En ce qui concerne le composé de formule générale II à silyler et comme signalé précédemment, la présence d'un atome de chlore sur ce composé au niveau du groupement CZXX' est avantageuse dans la mesure où elle réduit significativement le risque d'une condensation de Claisens.

Une autre manière de réduire ce risque consiste à choisir pour R_4
20 un groupement encombrant, c'est-à-dire comportant par exemple au moins un atome de carbone tertiaire qui peut être positionné dans le groupement R_4 , en α ou β du carbone portant ce groupement R_4 . Ainsi, lorsque le groupement CZXX' de la formule générale II ne comprend pas d'atome de chlore et/ou figure un groupement CF_3 , il est préférable que R_4 soit un groupement
25 encombrant tel que décrit ci-dessus.

De préférence, le composé de formule (II) répond à la formule (IIa) :



Dans laquelle n' représente zéro ou un entier allant de 1 à 4 et de préférence égal à 0 et R_4 est tel que définis ci-dessus.

Plus préférentiellement, R_4 représente

- OR_5 , $N(R_5)_2$, $S(R_5)$ ou R_5 avec R_5 tel que défini ci-dessus.

A titre illustratif des composés pouvant être silylés selon le procédé revendiqué on peut plus particulièrement citer les composés suivants :

5 $ClCF_2CO_2Me$, $ClCF_2CO_2Et$ et $ClCF_2CON(Me)_2$.

Dans le cas où R_4 représente OH ou O^- , l'ester silylé est vraisemblablement formé préalablement à l'électrolyse. Cette silylation de la fonction acide permet avantageusement une inhibition partielle de la condensation de Claisens. Dans ce mode de réalisation particulier, la
10 stoechiométrie en agent silylant par rapport au produit de départ est bien entendu à ajuster. Il est ainsi conseillé de rajouter 1 à 1,1 équivalent à la stoechiométrie proposée ci-après.

Cette nouvelle voie d'accès aux dérivés mono- ou poly-, et notamment di- silylés fluorés carbonylés est particulièrement avantageuse dans
15 la mesure où l'on obtient le composé attendu rapidement avec un rendement très satisfaisant et sous une forme quasiment pure.

En outre, selon la présente invention, en utilisant une technique fondée sur l'électrosynthèse, il a pu être montré que l'on pouvait effectuer des silylations très sélectives ; il est ainsi possible de remplacer un halogène
20 sélectivement par rapport à un autre, qu'il soit différent, ou qu'il soit semblable, dans la mesure où il se trouve dans un environnement différent.

Ladite technique utilise de préférence l'électrolyse à intensité constante, sans diaphragme avec anode consommable. Toutefois, le procédé revendiqué peut également être mis en œuvre dans une cellule à
25 compartiments séparés, en particulier incluant un diaphragme.

Ce mode de réalisation est notamment avantageux lorsque le composé silylé obtenu est récupérable par distillation au fur et à mesure de sa formation.

Comme évoqué précédemment, la technique à anode soluble en
30 cellule à compartiment unique présente de nombreux avantages :

- elle est applicable lorsque le substrat doit subir une réduction,
- il y a compatibilité des réactions anodique et cathodique : l'oxydation du métal, espèce la plus facilement oxydable du milieu, est la

contre-réaction imposée, ce qui évite l'oxydation préjudiciable des espèces en solution. Par suite, l'utilisation d'un barreau de métal très oxydable permet de s'affranchir de tout diaphragme entre compartiments anodique et cathodique, source de nombreuses complications du procédé comme une chute ohmique importante, des problèmes de diffusion des espèces ou encore certaines incompatibilités entre les membranes échangeuses d'ions et les solvants organiques,

- l'oxydation du métal produit une quantité stoechiométrique de sels qui permet de réduire d'un facteur dix la quantité de sel de fond introduite en début d'électrolyse, les sels métalliques engendrés jouant eux-mêmes le rôle d'électrolyte support,

- enfin, cette technique permet de générer à température ambiante des espèces organométalliques avec un parfait contrôle de la vitesse de réaction, ce qui représente un avantage majeur dans le développement à l'échelle industrielle de synthèses magnésiennes notamment, dont les risques d'emballement sont bien connus.

Le composé de formule générale (I) est généralement introduit à raison d'au moins 1 équivalent du dérivé de formule générale (II) à silyler et de préférence entre environ 2 à 8 équivalents.

A titre d'enseignement par l'exemple, on peut citer le cas particulier où le produit de formule II est $\text{ClF}_2\text{CO}_2\text{Et}$. On observe alors un rendement nettement supérieur en $\text{TMSCF}_2\text{CO}_2\text{H}$ lorsque le $\text{SiCl}(\text{Me})_3$ est utilisé en excès stoechiométrique. La sélectivité de la réaction est particulièrement intéressante pour une quantité de l'ordre de 5 équivalents en $\text{SiCl}(\text{Me})_3$.

Toutefois, il a été montré que l'introduction progressive du substrat dans le milieu réactionnel contenant déjà la majeure partie ou la totalité de l'agent silylant permet de répondre à la nécessité du maintien instantané d'un excès en composé de formule générale I, en réduisant la quantité totale. Comme il ressort de l'exemple 2 ci-après, on note une nette augmentation de la sélectivité de la réaction pour une introduction progressive, selon la technique du pousse-seringue, du substrat en présence de 1,1 équivalent en agent silylant. Il est vraisemblable que selon cette technique on

privilégie la compétition naturelle entre les électrophiles, à savoir le composé de formule I et le composé de formule II, en faveur du composé de formule I. Comme la quantité de composé de formule II initialement présente dans le milieu ne constitue qu'une partie mineure de la quantité totale à électrolyser, les espèces électrogénérées sont à chaque instant en présence d'un très fort excès en composé de formule I qui est alors l'électrophile présent très majoritairement dans le milieu.

En conséquence, dans le procédé revendiqué, il y a lieu d'assurer un large excès (≥ 2) stoechiométrique instantané en composé de formule générale I. Ceci peut être réalisé selon deux variantes. La première variante consiste à introduire simultanément les deux composés en utilisant un excès du composé de formule générale I, de préférence entre 2 et 8 équivalents et la seconde à procéder à une introduction progressive du composé de formule générale II ou IIA en présence d'un léger excès de composé de formule générale I de l'ordre de 1 à 2 équivalents, de manière à assurer à défaut de tout au long, au moins en début de la réaction d'électrolyse un excès instantané de composé de formule générale I comparativement au composé de formule générale II.

La réaction électrolytique est réalisée en présence d'un électrolyte support dont la concentration est ajustée selon que la réaction a lieu en présence ou en l'absence de solvant. L'électrolyte est présent à une concentration de l'ordre de 1 à 5% molaire par rapport au substrat de formule générale II lorsqu'il y a un solvant et 0,0001 à 0,01% lorsque l'on opère sans solvant.

Lorsque l'on utilise un solvant (dans la suite de la présente description solvant désigne aussi bien un composé pur qu'un mélange), il convient de choisir un solvant qui présente un domaine d'inactivité électrique compris entre le potentiel d'oxydation de l'anode et environ -3 volts.

Si l'on utilise des solvants, il est préférable qu'ils soient aprotiques (pour éviter la protonation) et polaires tels que, seuls ou en mélange, les solvants oxygénés en particulier des éthers, de préférence des polyéthers tels le diméthoxy-1,2 éthane ou des éthers cycliques tel le THF ; des amines ou urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée,

diméthoxypropylène urée etc.), des sulfones ou des sulfoxydes et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éthers-couronnes, HMPT, tris(dioxa-3,6 heptyl) amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt 5 métallique à la cathode. Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques, seuls ou en mélange(s).

Les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de 10 complexants.

L'électrolyse peut également être réalisée dans des milieux où l'on n'utilise pas de solvants, à condition d'utiliser des électrolytes qui, seuls ou en présence d'adjuvants de conductivité, y soient solubles.

Pour faciliter la séparation du produit d'avec le milieu réactionnel, 15 il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

L'électrolyte, éventuellement modifié par la présence d'agent complexant, est choisi de manière à ne pas perturber les réactions à l'anode et à la cathode.

20 L'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations ceux correspondant aux métaux de l'anode. En ce qui concerne l'anion de l'électrolyte support, il s'agit généralement de l'ion chlorure ou d'un mélange d'anions le contenant.

L'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cation des 25 métaux à fort pouvoir transporteur tels que les divalents, avantageusement trivalents du type aluminium. Les métaux ne présentant, outre le degré zéro, qu'un seul degré d'oxydation sont préférés.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ses cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi lorsque le milieu est peu 30 polaire, plutôt que de rendre les cations métalliques solubles au moyen d'adjuvant(s), il peut être avantageux d'utiliser des "oniums" stables dans le domaine d'inactivité électrique.

Par onium on entend les composés organiques qui dans le nom que leur attribue la nomenclature comporte un affixe, en général suffixe, "onium". Les plus utilisés sont les tétraalcoylammoniums. Les groupements alcoyles, pris dans le sens étymologique, ont en général de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; on peut également
5 utiliser des agents de transfert de phases.

Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit, par exemple des anions
10 complexes du type BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- .

Les agents complexants, adjuvants de conductivité, sont choisis parmi les composés connus pour solvater les cations composant au moins en partie l'électrolyte et/ou ceux qui correspondent aux métaux de l'anode. Ils peuvent jouer un rôle important en augmentant le domaine d'inactivité du cation et ce, surtout lorsque l'adjuvant est un agent très complexant comme par
15 exemple les éthers-couronnes ; outre ces derniers et les complexants susceptibles de jouer le rôle de solvant "lato sensu" comme indiqué plus haut, on peut citer comme exemples (ou plus exactement comme paradigmes), les dérivés dont la préparation est décrite dans le brevet publié sous le N° FR-A
20 2.450.120 ; ceux qui sont décrits dans les titres publiés sous les numéros FR-A 2.026.481 et 2.052.947 et d'une manière générale les composés connus sous le terme de "cryptants".

Ledit métal anodique est avantageusement choisi de manière que les espèces chimiques qu'il dégage, éventuellement modifiées par la présence
25 d'adjuvant(s), ne perturbent pas les réactions à l'anode et à la cathode.

Ledit métal anodique est avantageusement choisi parmi l'aluminium, le zinc, le magnésium, l'argent, le fer, le cobalt, le nickel, le mercure, le cuivre, les alcalino-terreux ou leurs alliages. Dans le cas des sels métalliques aisément réductibles, il convient d'ajouter un agent complexant
30 pour rendre leur potentiel de réduction plus cathodique.

La cathode est de préférence inerte dans les conditions de l'expérience ; elle est avantageusement constituée de matériau choisi parmi

ceux contenant les métaux de la mine du platine, parmi le carbone vitreux et les aciers dits inoxydables, cette liste n'étant pas limitative.

Toutefois la cathode peut aussi dans de nombreux cas être constituée du même métal que l'anode, ce qui facilite l'inversion périodique des polarités, que l'on utilise afin d'éviter ou de prévenir la passivation.

Les composés de formule I et II peuvent être introduits soit simultanément dans le milieu réactionnel ou consécutivement. Selon cette dernière option, on introduit au préalable le composé de formule générale I et l'on procède ensuite à l'ajout du composé de formule générale II, de préférence progressivement tout au long de l'électrolyse. Comme précisé précédemment, cette variante est particulièrement intéressante lorsque l'on utilise un léger excès en composé de formule générale I.

En ce qui concerne plus particulièrement la réduction du composé de formule générale, elle est de préférence conduite à un potentiel inférieur à -2,7 volts.

Pour ce qui est de la densité de courant, elle peut varier de 0,01 à 1A.dm⁻² et de préférence varie de 0,05A.dm⁻² à 0,5A.dm⁻².

Le rapport concentration en substrat à silyler sur densité de courant peut avantageusement varier de 0,2 à 5 mole.A⁻¹dm².

La température réactionnelle n'est pas en soi un élément déterminant pour la réaction. Généralement, l'introduction des différents composés est réalisée à une température comprise entre -20° C et 50° C et, de préférence, à température ambiante. Un chauffage ultérieur du milieu réactionnel à une température entre 20° C et 100° C et plus préférentiellement entre 40° C et 60° C peut le cas échéant être avantageux.

Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique. On préfère conduire la réaction sous atmosphère contrôlée de gaz inertes tels que l'azote ou les gaz rares comme l'argon.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des composés carbonylés silylés et halogénés obtenus selon l'invention à titre d'intermédiaires de synthèse de molécules halogénées, de préférence fluorées.

De nombreux composés organiques sont en effet capables de réagir en tant qu'électrophiles vis-à-vis des composés obtenus selon l'invention.

A titre représentatif et non limitatif de ce type de composés organiques, on peut notamment citer les composés suivants :

- CO_2 ,
- SO_2
- $(\text{R}_8)_2\text{NCHO}$,
- $(\text{CH}_2\text{O})_n$ avec n étant un entier variant de 1 à 3,
- 10 - paraformaldéhyde,
- $(\text{R}_8\text{O})_2\text{SO}_2$,
- $\text{R}_8\text{SiY}'$
- $\text{ArCH}_2\text{Y}'$,
- $\text{R}_8\text{O}_2\text{S-O-O}_2\text{SR}_8$
- 15 - Ar S-S Ar
- $\text{R}_8\text{COY}'$
- $\text{R}_8\text{SO}_2\text{Y}'$
- R_8COH
- R_8COR_8

20 avec R_8 représentant un radical alkyle en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, ou cycloalkyle en C_3 à C_{12} , ou un radical trifluorométhyle et Y' représentant un atome d'halogène comme le chlore ou le brome.

La réaction en soi peut être réalisée de manière conventionnelle. Généralement, on opère en présence d'un agent silicophile nécessaire à la
25 génération de l'anion du composé de formule générale II. Cet agent silicophile peut être notamment choisi parmi les fluorures alcoolates et acides de Lewis.

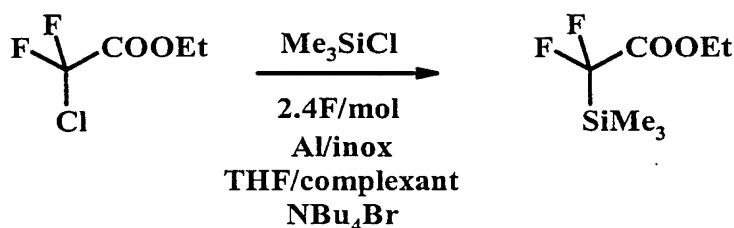
Le composé électrophile est classiquement introduit à raison d'environ 1 à 2 équivalents par rapport au dérivé obtenu selon l'invention et de préférence d'environ 1 à 1,5.

30 La réaction peut être conduite à une température comprise entre 20°C et 80°C et de préférence entre 20°C et 50°C . Elle est généralement effectuée à pression atmosphérique et sous atmosphère inerte.

Le produit réactionnel peut être isolé à l'issue de la réaction de substitution par toute technique classique de type extraction par exemple.

Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Exemple 1



Electrodes

Anode en aluminium

Cathode en acier inoxydable.

Dans cet essai, l'ensemble des réactifs est introduit dès le début de la réaction.

- Composition du milieu électrolytique :

- $\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$: 5 g (31,6 mmol),

- Me_3SiCl : 20 ml (5 éq.),

- THF : 15 ml,

- DMPU : 15 ml,

- NBu_4Br : 0,25g (0,8 mmol).

Dans une cellule électrochimique (70 ml), on introduit sous agitation magnétique l'électrolyte support (NBu_4Br), le solvant (THF), le complexant (DMPU), et le chlorosilane (Me_3SiCl) sous un léger courant d'argon. Le substrat ($\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$) est ensuite ajouté et l'électrolyse débutée.

L'électrolyse est réalisée à une intensité de 100 mA (densité de courant, $j = 0.4 \text{ A.dm}^{-2}$), et sur une durée de 20 h, ce qui correspond à une quantité d'électricité Q de 2,4 F/mol.

A l'issue de l'électrolyse on obtient :

- 5 - TT(CICF₂CO₂Et) = 97%, RR(Me₃SiCF₂CO₂Et) = 91% (dosage CPG).

Le milieu réactionnel subi alors le traitement suivant :

- hydrolyse à l'eau glacée (200 ml),
- extraction à l'éther (3×50 ml),
- 10 - lavage de la phase étherée (100 ml solution NaHCO₃, 4%, puis 100 ml solution NaCl saturée),
- séchage sur MgSO₄,
- concentration à l'évaporateur rotatif,

15 Par distillation du concentrat sous pression réduite à Eb¹⁰ de 55°C, on obtient un rendement en produit isolé de 60 %.

Exemple 2

20 Dans cet essai on procède à une addition progressive du substrat CICF₂CO₂Et à l'aide d'un pousse-seringue.

Composition du milieu électrolytique :

- CICF₂CO₂Et : 0.3 g (1.9 mmol) + 9.7 g (61.3 mmol),
- Me₃SiCl : 22 ml (1 éq.),
- 25 - THF : 15 ml,
- DMPU : 15 ml,
- NBu₄Br : 0.25 g (0.8mmol).

30 Dans une cellule électrochimique (70 ml), on introduit sous agitation magnétique, l'électrolyte support (NBu₄Br), le solvant (THF), le complexant (DMPU), et le chlorosilane (Me₃SiCl) sous un léger courant

d'argon. 3 % de la masse totale de substrat ($\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$) est ensuite ajoutée et l'électrolyse débutée. Le substrat restant est ajouté progressivement à la vitesse de l'électrolyse.

5 L'électrolyse est réalisée dans les conditions suivantes:

- intensité = 100 mA (densité de courant, $j = 0,4 \text{ A.dm}^{-2}$),
- durée = 37h30 h, soit une quantité d'électricité $Q = 2,2 \text{ F/mol}$,
- vitesse d'introduction = 0,21 ml/h.

On obtient à l'issue de l'électrolyse :

10 -TT($\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$) = 100%, RR($\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$) = 98% (dosage CPG).

Le milieu réactionnel subi ensuite le traitement décrit en exemple

1.

15 Exemple 3

Le protocole et les conditions opératoires décrits en exemple 1, et sauf indications contraires, ont été reproduits pour effectuer la silylation du $\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{H}$.

20

On procède à une électrolyse en milieu dilué dans un mélange THF / HMPT, à 100 mA, en présence de 6 équivalents de TMSCl , avec une cathode en acier inoxydable, une anode d'aluminium, et Nbu_4Br comme électrolyte support. Les résultats après passage de 3.2 F.mol^{-1} sont donnés

25 dans le tableau 1 ci-après :

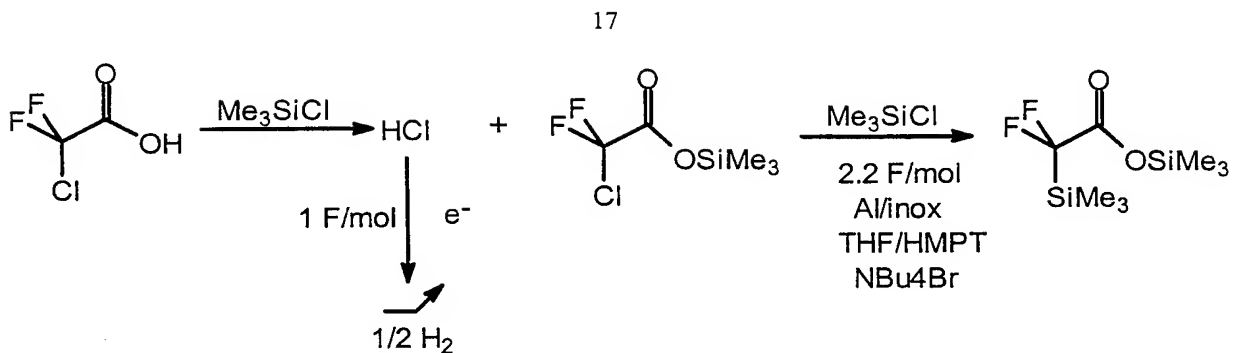


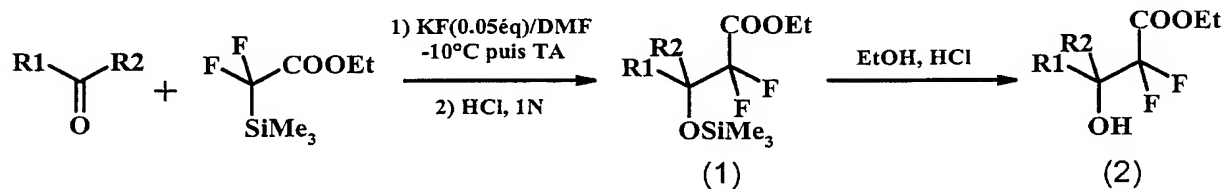
Tableau 1

 (% CPG)	 (% CPG)
2	96

Le taux de transformation en substrat ainsi que la chimiosélectivité (98%) sont excellents.

Exemple 4

Dans cet essai, il est apprécié la réactivité du dérivé silylé obtenu selon les exemples précédents à l'égard de différents substrats, selon le schéma réactionnel suivant :



La composition du milieu réactionnel est la suivante :

- $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$: 1.96 g (10 mmol),
- dérivé carbonyle (1 éq.),
- KF : 30 mg (0.05 éq.),
- DMF : 4 ml.

On introduit tout d'abord le DMF, puis le dérivé carbonyle. L'ensemble est soumis à une agitation magnétique, refroidi à -10°C (glace+sel), puis additionné lentement en $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{CO}_2\text{Et}$.

La température réactionnelle est ramenée lentement à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par CPG.

Le milieu réactionnel subit ensuite le traitement suivant :

- hydrolyse avec 20 ml HCl, 1%,
- extraction à l'éther (3×15 ml),
- lavage de la phase étherée (20 ml solution NaHCO_3 , 4%, puis 20 ml solution NaCl saturée),
- séchage sur MgSO_4 ,
- concentration à l'évaporateur rotatif.

Le dérivé O-silylé est ainsi obtenu, et identifié.

La déprotection du composé (1) en composé (2) est réalisée de la manière suivante : 10 ml d'éthanol sont introduits dans un ballon. On ajoute ensuite le dérivé O-silylé sous forte agitation magnétique, puis 0,1 ml de HCl, 35 %.

En 30 minutes, on obtient quantitativement l'alcool attendu.

Le composé est alors isolé par le traitement suivant :

- ajout de 20 ml d'eau,
- extraction à l'éther (3×15 ml),
- lavage de la phase étherée (20 ml solution NaHCO_3 , 4 %, puis 20 ml solution NaCl saturée),

- séchage sur MgSO_4 ,

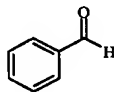
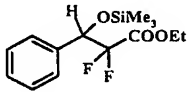
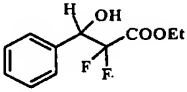
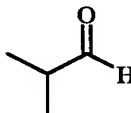
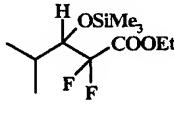
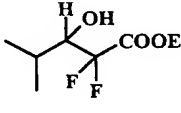

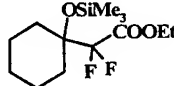
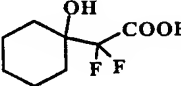
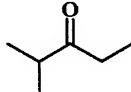
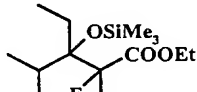
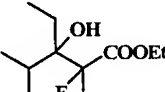
- concentration à l'évaporateur rotatif.

Les rendements sont estimés par dosage RMN¹⁹F.

5

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

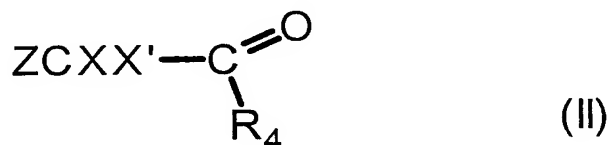
$\text{R}_1\text{C(O)R}_2$	dérivé O-Si	durée	Rdt *	alcool	Rdt isolé
		0,5h	74%		73%
		1,5h	62%		60%
		2h	55%		50%
		4h	40%		40%

REVENDEICATIONS

1. Procédé électrolytique utile pour silyler un substrat carbonylé polyhalogéné ou fluoré caractérisé en ce que l'on soumet ledit substrat à une
 5 électrolyse à anode(s) métallique(s) consommable(s) ou soluble(s) constituée(s) d'un métal anodique dans un milieu aprotique contenant au moins :

- a) un électrolyte support,
- b) un agent silylant, et

10 en ce que ledit substrat halogéné répond à la formule générale (II)

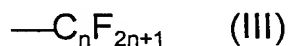


15 dans laquelle :

- X et X' représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome, iode et fluor, et

- Z représente

- un atome d'halogène choisi parmi le chlore, brome, iode et fluor
- un radical R_f de formule (III)



avec n représentant un entier compris entre 1 et 7 ledit radical pouvant le cas échéant être substitué par un radical alkyle en C₁ à C₄,

25 ou

- un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié

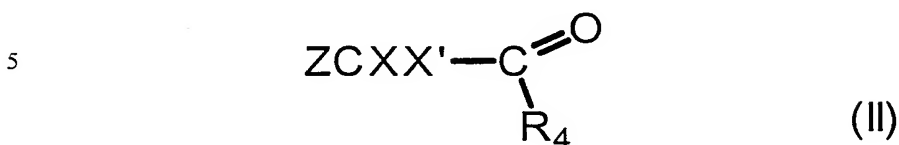
- R₄ représente un radical choisi parmi :

- Un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆ et de préférence en C₁ à C₄ tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle

- un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
- un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le phényle, ou
- un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle
- $A(R_5)_p$ avec pour p égal à 1, A représentant un atome d'oxygène ou de soufre et pour p égal à 2, A représentant un atome d'azote et R_5 , identiques ou différents dans le cas où p est égal à 2, figurant
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 et de préférence en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
 - un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 tel le cyclohexyle
 - un radical aryle en C_5 à C_{12} , condensé ou non, tel que le phényle,
 - un radical aralkyle en C_1 à C_{12} tel que le benzyle, ou
 - $Si(R'_1)(R'_2)(R'_3)$ avec R'_1 , R'_2 et R'_3 représentant indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , le cas échéant substitué
- R_6COOR_7
- R_6CHO ,
- $R_6-N(R_7)_2$

avec R_6 représentant un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et les radicaux R_7 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat halogéné répond à la formule générale II



— dans laquelle X, X' et Z sont tels que définis en revendication 1 et R₄ représente un radical choisi parmi :

- 10
- Un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆ et de préférence en C₁ à C₄ tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
 - un radical cycloalkyle en C₃ à C₈ tel le cyclohexyle

15

 - un radical aryle en C₅ à C₁₂, condensé ou non, tel que le phényle, ou
 - un radical aralkyle en C₁ à C₁₂ tel que le benzyle
 - A(R₅)_p avec pour p égal à 1, A représentant un atome d'oxygène ou de soufre et pour p égal à 2, A représentant

20

 - un atome d'azote et R₅, identiques ou différents dans le cas où p est égal à 2, figurant
 - un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆ et de préférence en C₁ à C₄ tel que méthyle,

25

 - éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, ter-butyle
 - un radical cycloalkyle en C₃ à C₈ tel le cyclohexyle
 - un radical aryle en C₅ à C₁₂, condensé ou non,

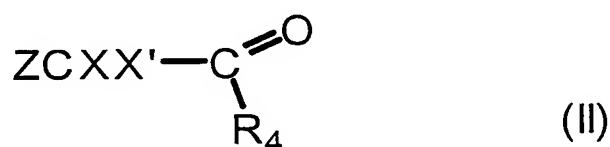
30

 - tel que le phényle, ou
 - un radical aralkyle en C₁ à C₁₂ tel que le benzyle

- $R_6\text{COOR}_7$
- $R_6\text{CHO}$,
- $R_6\text{-N(R}_7)_2$

avec R_6 représentant un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent
 5 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et les
 radicaux R_7 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un
 radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
 10 substrat halogéné répond à la formule générale II



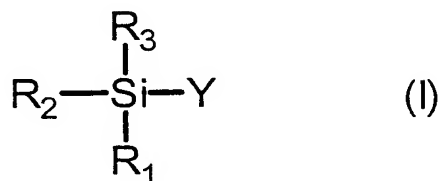
15

dans laquelle X, X' et Z sont tels que définis en revendication 1 et R_4
 représente un radical $\text{A(R}_5)_p$ avec R_5 représentant

- $\text{Si(R}'_1)(\text{R}'_2)(\text{R}'_3)$ avec R'_1 , R'_2 et R'_3 représentant
 indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de
 20 préférence en C_1 à C_6 , le cas échéant substitué.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce
 que l'agent silylant est un composé silylé de formule générale I :

25



30 dans laquelle :

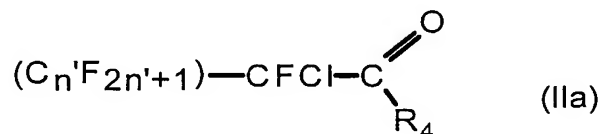
– R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , le cas échéant substitué, ou un atome d'halogène,

– Y un atome d'halogène et de préférence un atome de chlore.

5

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que R_3 , R_2 et R_1 représentent au moins une, de préférence deux chaînes hydrocarbonées.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce
10 que le composé de formule générale II répond à la formule (IIa) :



15

dans laquelle n' représente zéro ou un entier compris entre 1 et 4 et R_4 est tel que défini en revendications 1, 2 ou 3.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
20 que R_4 représente – OR_5 , $N(R_5)_2$, $S(R_5)$ ou R_5 avec R_5 tel que défini en revendications 1, 2 ou 3.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 et 4 à 7, caractérisé en ce que le composé de formule générale (II) est choisi parmi les
25 $ClCF_2CO_2Me$, $ClCF_2CO_2Et$ et $ClCF_2CON(Me)_2$.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction est effectuée en assurant un large excès stoechiométrique instantané en agent silylant.

30

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé de formule générale II et l'agent silylant sont introduits simultanément avec un large excès en composé de formule générale I.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé de formule générale II est introduit progressivement au cours de la réaction, en présence d'un léger excès en agent silylant.

5

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un complexant.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes
10 caractérisé en ce que l'électrolyte est présent à une concentration de l'ordre de 1 à 5% molaire par rapport au substrat de formule générale II, en présence d'un solvant.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
15 caractérisé en ce que l'électrolyte est présent à une concentration de l'ordre de 0,0001 à 0,01 % molaire par rapport au substrat de formule générale II, en absence de solvant.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes
20 caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un solvant présentant un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et des composés de départ.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que
25 ledit solvant est un solvant oxygéné, choisi parmi les éthers comme le THF, les amides, y compris les urées, les sulfones, les sulfoxydes et leurs mélanges.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes
30 caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un adjuvant de conductivité choisi parmi les composés connus pour solvater les cations composant au moins en partie l'électrolyte et/ou correspondants aux métaux de l'anode.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'électrolyte est choisi de manière à avoir comme cation ceux correspondant aux métaux de l'anode.

5 19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que l'anion de l'électrolyte est l'ion chlorure ou un mélange d'anions le contenant.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le métal constitutif de la cathode est choisi parmi les
10 métaux de la mine du platine, le carbone vitreux et les aciers inox.

21. Utilisation d'un composé obtenu selon l'une des revendications 1 à 20 à titre d'intermédiaire de synthèse de molécules fluorées.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/FR 00/00829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25B3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STEPANOV A A ET AL: "Electrochemical Synthesis of Ethyl Pentafluoroacetoacetate" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 11, pages 2203-2204-2204, XP004157432 ISSN: 0040-4039 See the whole document	1, 2, 4, 9, 20, 21
A	GB 2 234 511 A (DOW CORNING LIMITED) 6 February 1991 (1991-02-06) page 2, line 30 -page 5, line 28 page 15 -page 16; claims 1-15	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2000

Date of mailing of the international search report

26/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00829

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2234511 A	06-02-1991	CA 2022184 A	04-02-1991
		DE 4024600 A	07-03-1991
		FR 2650599 A	08-02-1991
		JP 3150382 A	26-06-1991
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. de internationale No
PCT/FR 00/00829

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C25B3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	STEPANOV A A ET AL: "Electrochemical Synthesis of Ethyl Pentafluoroacetoacetate" TETRAHEDRON LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 11, pages 2203-2204-2204, XP004157432 ISSN: 0040-4039 voir document en entier	1,2,4,9, 20,21
A	GB 2 234 511 A (DOW CORNING LIMITED) 6 février 1991 (1991-02-06) page 2, ligne 30 -page 5, ligne 28 page 15 -page 16; revendications 1-15	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. le internationale No

PCT/FR 00/00829

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2234511 A	06-02-1991	CA 2022184 A	04-02-1991
		DE 4024600 A	07-03-1991
		FR 2650599 A	08-02-1991
		JP 3150382 A	26-06-1991